

**KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI)
Pb(II) TIPE KAWAT TERLAPIS BERBASIS D₂EHPA SERTA APLIKASINYA
PADA PENENTUAN KADAR Pb DALAM AIR LAUT PAOTERE
Hardianti*, Wahid Wahab, Maming**

Laboratorium Analitik, Universitas Hasanuddin
Kampus UNHAS Tamalanrea, Makassar, 90245
*Email: hardiantikimia2011@yahoo.co.id

ABSTRAK

Penentuan karakter dasar elektroda selektif ion (ESI) Pb(II) tipe kawat terlapis bermembran D₂EHPA yang dilakukan meliputi faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, batas deteksi dan waktu respon. Elektroda Selektif Ion (ESI) Pb(II) tipe kawat terlapis dibuat menggunakan bahan aktif D₂EHPA, campuran polivinilklorida (PVC) sebagai bahan pendukung, Dibutylphthalate (DBP) sebagai bahan pemlastis, dengan perbandingan D₂EHPA : PVC : DBP = 16 : 28 : 56 dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) (1:3 b/v). ESI Pb(II) tipe kawat terlapis berbasis D₂EHPA menunjukkan harga faktor Nernst 28,99 mV/dekade konsentrasi Pb(II) pada rentang konsentrasi 1×10^{-5} – 1×10^{-1} M, limit deteksi 0,796 ppm timbal dengan waktu respon 2-32 detik. Hasil penelitian menunjukkan keberadaan ion asing Co²⁺ dan Ni²⁺ tidak mempengaruhi kinerja ESI Pb(II). Aplikasi pada penentuan kadar kadmium secara potensiometri menggunakan ESI Pb(II) tipe kawat terlapis berbasis D₂EHPA hasilnya dibandingkan dengan metode standar Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) menggunakan uji t. Berdasarkan hasil uji t pengukuran Pb(II) menggunakan metode potensiometri dengan ESI Pb(II) tipe kawat terlapis berbasis D₂EHPA tidak berbeda jauh dengan hasil pengukuran menggunakan metoda SSA sehingga dapat digunakan sebagai metoda alternatif untuk pengukuran kadar kadmium dalam air sungai.

Kata kunci: D₂EHPA, elektroda kawat terlapis, ESI kadmium, Potensiometri

1. Pendahuluan

Timbal (Pb) memiliki nomor atom 82 dan berat molekul 207,21 satuan gram/mol. Timbal dapat bereaksi dengan senyawa-senyawa lain membentuk berbagai senyawa timbal baik senyawa organik seperti timbal oksida (PbO), timbal klorida (PbCl₂) dan lain-lain. Timbal dapat masuk didalam tubuh melalui pernapasan dan makanan. Konsumsi timbal dalam jumlah yang banyak secara langsung dapat menyebabkan kerusakan jaringan (Standar Nasional Indonesia, 2009). Beberapa tahun terakhir ini telah dikembangkan metode baru sebagai usaha untuk menyempurnakan teknik analisis timbal dalam air. Salah satu metode yang telah dikembangkan tersebut adalah metode potensiometrik dengan menggunakan elektroda selektif ion (ESI), metode ini merupakan perluasan dari teknik elektroanalitik. ESI merupakan salah satu alat ukur dalam metode potensiometrik yang pelaksanaan analisisnya cepat, mudah, dan tidak membutuhkan sampel dalam jumlah yang banyak terutama untuk ESI tipe kawat terlapis sehingga sangat cocok untuk analisa di lapangan. Metode ESI memiliki presisi yang cukup tinggi ($\leq 1\%$) sehingga mampu mendeteksi keberadaan ion dengan cepat dan tepat (Wijanarko dkk., 2013).

2. Metodologi

2.1 Pembuatan Membran berbasis PVC

Sejumlah bahan-bahan dicampurkan dengan berbagai perbandingan berat tertentu menurut prosedur Kusri dkk, (2013) yang terdiri atas PVC, ionofor ligan D₂EHPA, DBP dengan pelarut THF sebanyak 3 mL diaduk menggunakan pengaduk magnet selama kira-kira 2 jam.

2.2 Pengamatan Potensial

Pengamatan potensial (E, mV) dalam sel dimulai dari konsentrasi larutan standar masing-masing Pb(II) 10⁻⁷ M sampai 10⁻¹ M dan hubungan E (mV) dengan -log [Pb (II)] dibuat sesuai persamaan (6) yang diturunkan untuk ion-ion sebagai berikut:

$$E = E^0 + S \log [\text{Cu(II)}]$$

Dari persamaan tersebut dapat ditunjukkan bahwa E (mV) adalah potensial yang dihasilkan sel, E⁰(mV) potensial-standar reduksi ion-ion Pb(II) terhadap ESI-Pb(II), konsentrasi larutan standar Pb(II) dalam -log [Pb(II)] (dekade) dan S (slop) adalah faktor Nernst atau kepekaan ESI-Pb(II) (Tandiayu, 2006).

2.3 Uji Kinerja ESI Pb(II)

a. Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi pengukuran

Faktor Nernst diperoleh melalui pengukuran sederetan larutan standar Pb(II) dengan konsentrasi bervariasi 10⁻⁷-10⁻¹ M. Potensial diukur berturut-turut dari larutan yang paling encer kelarutan yang lebih pekat konsentrasinya. Pengamatan dilakukan sambil diaduk dengan pengaduk magnetik untuk menghilangkan gelembung udara dipermukaan membran. Dari hasil pengukuran, dibuat grafik antara potensial (mV) terhadap -log Pb(II). Pada selang konsentrasi tertentu garis lurus diperoleh dengan kemiringan secara teoritis sebesar -2,303 RT/nF yang merupakan harga faktor Nernst. Untuk menghasilkan harga K, kurva linear diekstrapolasikan ke sumbu y (Kusri dkk, 2013).

b. Waktu respon

Waktu respon ESI-Pb²⁺ ditentukan berdasarkan pada lamanya pengukuran yang diperlukan untuk menghasilkan potensial E(mV) yang konstan (Taufik, 2008).

c. Kondisi pH pengukuran

Kondisi pH pengukuran larutan ditentukan melalui pengamatan potensial E(mV) berbagai larutan standar antara 10⁻⁷ M sampai 10⁻¹ M (Taufik, 2008).

d. Koefisien Selektivitas

Koefisien selektivitas ditentukan melalui pengukuran potensial E (mV) berbagai larutan standar ion-ion utama Pb(II) antara 10⁻⁷-10⁻¹ M dan larutan standar ion-ion pengganggu (Mⁿ⁺). Hasil pengukuran dimasukkan dalam kurva kalibrasi (Taufik, 2008).

Setiap hasil pengukuran diplotkan dalam kurva hubungan E (mV) dengan -log [Mⁿ⁺] untuk besaran-besaran kisaran konsentrasi pengukuran, kepekaan (S, mV/dekade), potensial standar reduksi (E⁰, mV), koefisien korelasi dan koefisien selektivitas ESI-Pb(II). Potensial standar reduksi E⁰ Ni(II) dan E⁰ (Mⁿ⁺), diperoleh dari kurva kalibrasi larutan standar ion-ion utama antara 10⁻⁷-10⁻¹ M dan larutan standar ion-ion pengganggu Ni²⁺ dan Co²⁺. dasar pemilihan ion ini adalah karena baik ion Co²⁺ maupun Ni²⁺ adalah salah satu jenis logam yang sama-sama banyak terdapat di perairan. Sehingga dalam sampel air laut yang dianalisis kandungan tmbal dimungkinkan diganggu oleh keberadaan ion Ni²⁺ dan Co²⁺.

e. Sampling

Sampel diperoleh dengan cara memasukkan wadah penampungan kedalam air laut pada tiga titik di pelabuhan Paotere Makassar. Kemudian sampel tersebut dianalisis secara potensiometri dan spektrofotometer serapan atom terhadap kandungan logam berat Pb(II).

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pembuatan Membran berbasis PVC

Kawat Cu yang telah disambung dengan kawat Pt kemudian dibersihkan menggunakan *tissue*. Hal ini dilakukan agar sisa air yang menempel pada kawat benar-benar kering agar membran yang akan dibuat tidak mengalami kerusakan. Membran yang digunakan harus bersifat hidrofilik. Adanya sifat hidrofilik menyebabkan molekul air masuk kedalam membran sehingga membran akan mengembang (*swelling*). Molekul air tersebut menimbulkan peluruhan senyawa aktif pada membran. Selanjutnya kawat dicelupkan kedalam gel yang telah dibuat hingga kawat Pt tertutup secara merata kemudian keringkan selama 2 jam. Setelah itu, rendam kawat kedalam larutan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dengan konsentrasi 10^{-1} sampai 10^{-7} M.

3.2 Komposisi Optimum Membran

Kinerja membran optimum didasarkan pada kemiringan (*slope*) linier pada kurva antara potensial elektroda (E) dan $(-\log [\text{Pb}^{2+}])$ yang mendekati faktor Nernst teoritis, yaitu 29,7 mV/dekade. Perbandingan % berat komposisi membran terhadap Nilai kemiringan (*slope*) dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan komposisi membran ESI-Pb(II) terhadap nilai faktor Nernst

Nomor Membran	Komposisi % berat			S	K	R
	PVC	DBP	D ₂ EHPA			
1	30	60	10	6,13	100,93	0,179
2	29	58	13	22,92	17,88	0,9049
3	28	56	16	28,99	66,27	0,9906

Komposisi bahan campuran pembentuk membran sangat mempengaruhi kualitas membran. Data pada Tabel 1 menunjukkan komposisi membran dengan kinerja yang optimum adalah membran PVC 28% : DBP 56% : D₂EHPA 16%. Nilai kemiringan (S) adalah 28,99 mV/dekade menunjukkan komposisi yang paling baik karena mendekati nilai faktor Nernst teoritis yaitu 29,7 mV/dekade untuk kation divalen.

3.3 Uji Kualitas ESI-Pb(II)

Kualitas ESI-Pb²⁺ tipe kawat terlapis dengan bahan aktif Di-2-Etil Heksil Fosfat (D₂EHPA) dapat dilihat dari harga faktor Nernst dan trayek pengukuran, waktu respon (*respon time*), pengaruh pH dan koefisien selektivitas.

3.3.1 Faktor Nernst dan Trayek Pengukuran

Faktor Nernst dan kisaran pengukuran diperoleh melalui pengukuran potensial sederetan larutan standar Pb(II) dengan konsentrasi bervariasi 10^{-7} - 10^{-1} M, mulai dari larutan yang paling encer sampai larutan yang lebih pekat konsentrasinya. Dari data hasil pengukuran, dibuat grafik antara potensial (mV) terhadap $-\log \text{Pb(II)}$. Untuk nilai faktor Nernst dan kisaran pengukuran dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Faktor Nernst dan trayek pengukuran ESI-Pb²⁺ dengan komposisi PVC 28% : DBP 56% : D₂EHPA 16%.

Konsentrasi -Log Pb ²⁺ (M)	-Log Pb ²⁺	E(mV)
10 ⁻⁷	7	220,2
10 ⁻⁶	6	207,1
10⁻⁵	5	210,0
10⁻⁴	4	180,2
10⁻³	3	160,8
10⁻²	2	120,1
10⁻¹	1	95,1
<hr/>		
Faktor Nersnt	28,99 mV/dekade	
K	66,27	
R	0,9906	
Kisaran Pengukuran	10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹ M	

Semakin mendekati nilai faktor nernst secara teoritis semakin baik kualitas suatu ESI. Harga faktor Nernst teoritis untuk ion divalen adalah 29,7 ± 5 mV/dekade konsentrasi. Batas minimal harga faktor Nernst yang diperbolehkan adalah 24,6 mV/dekade konsentrasi dan batas maksimal yang diperbolehkan adalah 34,6 mV/dekade. Harga faktor Nernst antara lain dipengaruhi oleh larutan pembanding dalam, sifat hidrofibisitas bahan elektroaktif dalam membran yang menyebabkan bahan elektroaktif terdistribusi dalam membran (fasa non polar) dan dalam fasa air (polar) (Wahab dan La Nafie, 2014).

3.3.2 Waktu Respon

Waktu respon berhubungan dengan kinetika reaksi pertukaran ion. Konsentrasi berbanding lurus dengan kecepatan reaksi. Jadi, semakin besar konsentrasi dari suatu larutan analit, maka semakin cepat reaksi kesetimbangan yang terbentuk. Waktu respon ESI Pb(II) tipe kawat terlapis berbasis D₂EHPA dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Waktu Respon ESI-Pb²⁺ terhadap -log Pb²⁺ dengan komposisi PVC 28% : DBP 56% : D₂EHPA 16% pada konsentrasi Pb²⁺ 10⁻⁷-10⁻¹M.

No.	-log [Pb ²⁺] (10 ^{-x} Molar)	Waktu Respon (detik)
1	7	23,00
2	6	12,00
3	5	12,66
4	4	12,00
5	3	8,00
6	2	5,00
7	1	2,00

Berdasarkan data yang didapatkan pada tabel 6 untuk rentang konsentrasi 1x10⁻¹-1x10⁻⁷ M memberikan waktu respon 2 - 23 detik. Hal ini menunjukkan bahwa ESI yang dibuat cukup baik karena kecepatan asosiasi ion setelah terjadi reaksi pertukaran ion dapat berlangsung cepat.

3.3.3 Pengaruh pH

Dalam penelitian ini, ESI- Pb^{2+} dalam larutan konsentrasi 10^{-4} M - 10^{-1} M diatur pHnya pada pH 2 - 8 menggunakan larutan HNO_3 65 % dan NaOH 2 M. Data hasil penelitian dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Faktor Nernst ESI- Pb^{2+} terhadap $-\log \text{Pb}^{2+}$ dengan komposisi PVC 28% : DBP 56% : D_2EHPA 16% pada berbagai pH.

pH	Faktor Nernst (mV/dekade)	K (mV)	R
2	1,77	266,9	0,0935
3	19,49	223,65	0,6621
4	0,8	241,35	0,0089
5	21,79	177,5	0,9992
6	8,20	209,85	0,9394
7	9,20	214	0,5624
8	10,8	195,9	0,6056

Data dalam Tabel 4 menunjukkan bahwa pH sangat berpengaruh terhadap kinerja ESI- Pb^{2+} . Pada pH 2-4 memperlihatkan nilai faktor nernst yang masih berbeda jauh dari nilai faktor nernst secara teoritis (29,7 mV/dekade), hal ini diakibatkan karena adanya ion-ion H^+ yang mempengaruhi kesetimbangan kompleks D_2EHPA dan ion Pb^{2+} bebas dalam fase cairan. Kelebihan ion H^+ akan mempengaruhi potensial yang ditimbulkan oleh ion Pb^{2+} sehingga keaktifannya tidak cocok dalam larutan Pb. Pada pH 5 merupakan kondisi optimum untuk elektroda selektif ion Pb(II) karena memiliki nilai faktor Nernst yang paling mendekati nilai teoritis (29,7 mV/dekade) yaitu sebesar 21,79 mV/dekade dan nilai R 0,9992. Sedangkan pada pH 6-8 menunjukkan faktor Nernst yang juga jauh berbeda dari nilai teoritis karena adanya kelebihan ion-ion OH^- yang mengakibatkan terjadinya hidrolisis ion timbal. ESI Pb^{2+} tidak dapat bekerja dengan baik pada pH yang terlalu tinggi dan juga pH yang terlalu rendah (Wijanarko dkk., 2013).

3.3.4 Pengukuran Potensial

Pengukuran potensial dilakukan terhadap ion pengganggu Co^{2+} dan Ni^{2+} pada kisaran konsentrasi 10^{-5} - 10^{-1} M . Jika $K_{ij}^{pot} < 1$, maka ion asing dinyatakan tidak mengganggu ion utama dan jika $K_{ij}^{pot} > 1$, maka ion asing dinyatakan mengganggu ion utama.

Tabel 5. Data hasil perhitungan koefisien selektivitas (K_{ij}^{pot}) ion pengganggu untuk ESI Pb^{2+} dengan komposisi PVC 28% : DBP 56% : D_2EHPA 16%.

-Log [X]	K _{ij}	
	Co^{2+}	Ni^{2+}
4	$2,486 \cdot 10^{-1}$	$1,045 \cdot 10^{-1}$
3	$5,346 \cdot 10^{-3}$	$2,486 \cdot 10^{-2}$
2	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$5,265 \cdot 10^{-1}$
1	$6,7 \cdot 10^{-1}$	$1,804 \cdot 10^{-1}$

Dari tabel 5 terlihat bahwa nilai K_{ij}^{Pot} secara keseluruhan kurang dari satu ($K_{ij}^{Pot} < 1$), hal ini berarti bahwa ion pengganggu Co^{2+} dan Ni^{2+} tidak mengganggu kinerja ESI Pb(II). ESI Pb(II) dengan kualitas yang baik adalah ESI yang tidak diganggu oleh ion-ion pengganggu.

3.4 Aplikasi ESI Pb(II) tipe Kawat Terlapis berbasis D₂EHPA pada Air Laut Pelabuhan Paotere Makassar

Penentuan kandungan ion Pb dalam sampel air laut Pelabuhan Paotere kota Makassar menggunakan ESI Pb(II) tipe kawat berlapis berbasis D₂EHPA ditentukan secara langsung melalui pengukuran potensial sampel kemudian diplotkan pada kurva baku yang telah dibuat sehingga dapat ditentukan kadar Pb²⁺ dalam sampel. Hasil pengukuran dibandingkan dengan metode standar spektrofotometer serapan atom (SSA) sehingga dihasilkan data seperti pada Tabel 6.

Tabel 6. Data hasil analisis kandungan ion Pb²⁺ pada air laut paotere dengan menggunakan ESI-Pb(II) dan instrument SSA.

Sampel	Konsentrasi Pb(II) dengan ESI-Pb ²⁺ (ppm)	Konsentrasi Pb(II) dengan SSA(ppm)
1	0,93	1,05
2	0,75	0,685
3	0,63	0,653
Rata-rata	0,77	0,796

Data pada Tabel 6 menunjukkan nilai rata-rata potensial untuk pengukuran ion Pb(II) pada sampel air laut pelabuhan Paotere Makassar dengan menggunakan sensor potensiometri adalah sebesar 0,77 ppm sedangkan dengan menggunakan metode SSA konsentrasi ion Pb(II) dalam sampel yang diperoleh adalah 0,796 ppm, menunjukkan bahwa tidak terdapat selisih yang cukup besar antara kedua metode tersebut. Sehingga metode potensiometri dengan alat ukur ESI-Pb(II) tipe kawat berlapis berbasis D₂EHPA dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk pengukuran kadar Pb²⁺ dalam sampel air laut selain metode spektrofotometer serapan atom (SSA).

4. Kesimpulan

Berdasarkan data hasil penelitian maka dapat disimpulkan bahwa Komposisi membran yang optimum untuk analisis Pb menggunakan Elektroda Selektif Ion (ESI) berbasis perbandingan PVC : DBP : D₂EHPA adalah 28 : 56 : 16. Penerapan ESI-Pb²⁺ tipe kawat berlapis berbasis D₂EHPA pada analisis sampel air laut pelabuhan Paotere dengan menggunakan ESI-Pb(II) tidak berbeda secara signifikan dengan hasil pengukuran menggunakan SSA. Elektroda selektif ion Pb(II) tipe kawat berlapis berbasis D₂EHPA dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk pengukuran kadar Pb²⁺ dalam sampel air laut selain metode spektrofotometer serapan atom (SSA).

5. Pustaka

- Kusrini, E, Atikah, Sulistriyarti, H., 2013. *Karakterisasi Elektroda Selektif Ion(ESI) Kadmium Tipe Kawat Terlapis bermembran D2EHPA*. Kimia student journal.2(2): 560-566.
- Standar Nasional Indonesia, 2009. Batas Cemar Logam Berat. Badan Standarisasi Nasional Indonesia.
- Tandiayu, R., *Optimalisasi Komposisi Membran Berbasis Polivinil Klorida (PVC) dengan Ionofor N,N-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekana (DBDA18C6) dalam Pembuatan ESI-Cd(II)*, Universitas Hasanuddin, Makassar.
- Taufik, 2008, *Optimalisasi Komposisi Membran Berbasis Polivinil Klorida (PVC) dengan Ionofor N,N-dibenzil-1,4,10,13- tetraoksa-7,16-diazasiklo oktadekana*

(DBDA18C6) dalam Pembuatan ESI-Ni(II), Universitas Hasanuddin, Makassar.

Wahab, A. W., dan La Nafie, N., 2014, *Metode Pemisahan dan Pengukuran 2*, Universitas Hasanuddin, Makassar.

Wijanarko, A., Atikah, dan Fardiyah, Q., 2013, Pengaruh Ion Asing terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion (ESI) Cd(II) Tipe Kawat Terlapis Berbasis D2EHPA serta Aplikasinya pada Penentuan Kadar Kadmium dalam Air Sungai, *Kimia Student Journal*, **2**(2), 546-552.